



TITLE:

Integral Equation Theories of Diffusion and Solvation for Molecular Liquids(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Kasahara, Kento

CITATION:

Kasahara, Kento. Integral Equation Theories of Diffusion and Solvation for Molecular Liquids. 京都大学, 2018, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2018-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21123>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（工学）	氏名	笠原 健人
論文題目	Integral Equation Theories of Diffusion and Solvation for Molecular Liquids (分子性液体における拡散と溶媒和の積分方程式理論)		
(論文内容の要旨)			
<p>拡散は溶液における最も基本的な物理化学過程の一つであるが、集団としての分子に内在する複雑な多体相互作用のため、微視的レベルの理解は容易でない。特に多原子分子から構成される分子性液体については、分子間の相対配向をも考慮する必要がある、理論的取り扱いは極めて複雑になる。溶液内分子のダイナミクスに対しては、一般に分子動力学（MD）シミュレーション法が広く用いられている。MD法では得られるトラジェクトリーから計算される時間相関関数を基にダイナミクスを議論し、原理的には正しい結果が得られると期待される。しかし、実際上は十分に統計収束した信頼にたる結果を得るために必要とされる計算負荷は大きく必ずしも容易ではない。一方、これに代わるアプローチとして分子性液体に対する積分方程式理論があげられる。これは、統計力学理論に基づいて液体構造の時間変化を直接記述する微積分方程式を導出し、解析的あるいは数値的にこれを解くアプローチである。近似的ではあるものの、統計誤差を含まない数値結果を得られるため、MD法では困難とされる長時間ダイナミクスを調べる上でも極めて有効であると期待される。</p> <p>分子性液体に対する拡散方程式理論については、1992年に平田がSSSV理論を提案して以来、様々な展開がなされてきた。しかし従来の理論では液体構造の時間変化が粒子間の距離の関数として表現されているために、構造の変化が直観的に分かりにくいだけでなく、液体を構成する分子が複雑な場合や、異方性のある系に適用することが事実上困難であった。本論文は、三次元空間における分布関数などに基づいてダイナミクス理論を定式化することでこの解決を試み、さらにこれを基に拡散律速反応を記述する新しい理論の開発を行っている。また自ら開発した理論や量子化学計算を駆使することで、リチウムイオン二次電池（LIB）の電解質を含む様々な溶液系における化学現象を分子レベルで明らかにしている。本論文はこれらの成果をまとめたものであり、序章と結章および5章から構成されている。</p> <p>第1章では、溶液内分子のダイナミクスを記述するための統計力学理論、とりわけ相互作用点表示に基づく液体の積分方程式理論について、これまでの発展を要約しながらその詳細について議論している。</p> <p>第2章では、溶質分子の移動に伴う溶媒分布（溶媒和構造）の緩和を記述する van Hove 相関関数と呼ばれる時間相関関数を 3D-RISM 理論に立脚して求める新規理論、3D-SSSV 理論を提案している。さらにこの方程式に対して解析解を得る事に成功している。これにより任意の時刻における3次元空間の同相関関数を直接求めることが可能となった。水中の一つの水分子を溶質分子とし、その周囲の水分子に対して得た van Hove 相関関数は、同じ系に対してMD法によって得た結果とよく一致しており、開発した理論の妥当性を実証している。また、LIBの典型的な電解質溶液である 1 M LiClO₄/エチレンカーボネート(EC)に同理論を適用し、EC とリチウムイオンの協動的な運動を見いだしている。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	笠原 健人
<p>第3章では、分子対の拡散過程を記述する計算手法を提案している。具体的には、時刻0で相対的な配置 \mathbf{r}_{init} にある多原子分子-単原子分子対が、時刻 t で配置 \mathbf{r} へ変化する確率を表す相関関数(時間依存分布関数) $\rho(\mathbf{r}, t)$ に着目している。この相関関数は拡散極限で3次元 Smoluchowski 方程式に基づいて求めることができる。しかし実際にこれを解くためには十分に滑らかな平均力ポテンシャルとその微分を数値的に安定して求めることが必要であり、これまで計算が困難であった。申請者は 3D-RISM 理論で得られる三次元空間における分布関数から平均力ポテンシャルを得て、2次精度風上差分を用いた交互方向陰的解法を採用することで、$\rho(\mathbf{r}, t)$ を数値的に安定に計算することを初めて実現している。前章と同じ LIB 電解質におけるリチウムイオンの拡散過程に対してこの方法を適用して時間依存分布関数を計算し、さらにイオンと溶媒分子の解離時定数を求めている。得られた結果は MD 法で得られた時定数と良い一致を示している。</p> <p>第4章では、蛍光消光反応やタンパク質の基質結合などで見られる拡散律速反応を記述する分子理論を提案している。従来理論における難点である並進・回転運動の6次元を直接扱う複雑さを回避するために、Zwanzig-Mori の射影演算子法に基づいて原子サイトの分布関数に対する一般化 Langevin 方程式を導出し、この式に含まれる3体の密度相関に対して 3D-RISM 理論に基づくことで近似的な解析表現を得ている。さらに拡散近似を導入する事で分子性液体に対する新規3次元 Smoluchowski 方程式の導出に成功している。この方程式に対して反応吸収境界条件を設定することで、二原子分子液体における拡散律速反応モデル系 ($A^*+B \rightarrow A+B$) の解析を行っている。得られた結果は、反応分子分布と速度定数が、拡散極限近似が成り立つ長時間領域で MD 法の結果を非常に良く再現することを示している。</p> <p>第5章では、LIB 電解質溶液中におけるビニレンカーボネートの還元分解反応について RISM 理論と電子状態理論の融合法である RISM-SCF-SEDD 法を用いて検討している。特にリチウム塩の効果について調べるため、孤立分子系、純粋な EC 溶媒と Li 塩を 1 M 加えた溶液の3つの環境下で計算を行って比較している。反応はアニオン種を経て進行し、電解質との間に強い静電相互作用が働くことから、反応経路に沿った自由エネルギー変化の様相は3つの環境で大きく異なり律速過程も変化する。特に Li 塩存在下ではこうした変化は非常に大きい。これら各中間状態の安定化は、溶媒和自由エネルギーの解析から、双極子-溶媒間の静電相互作用によって定性的に説明される。また、リチウムイオンは中間状態種に対しては特定の位置に配位しているのではなく、周囲に広く分布していることを見いだしている。</p> <p>第6章では、LIB で広く用いられているグラファイト電極と 1 M LiClO_4/EC 電解質溶液の界面近傍の溶媒構造について周期境界条件を組み込んだ 3D-RISM 理論を用いて調べている。計算の結果、グラファイト電極の電荷分離により、リチウムイオンは電極表面の負に荷電した炭素原子に強く配位するように分布が変化する。一方で、EC 溶媒はグラファイトの構造によって全く異なる電荷応答性を示すことを見いだしている。</p> <p>結章では、本論文で得られた結果について要約を行っている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、分子性液体における拡散や溶媒和を記述するための様々な新規統計力学理論を開発し、これらをリチウムイオン二次電池 (LIB) の電解質を含む系の計算へ応用した研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 溶媒分布の緩和を記述する時間相関関数 (van Hove 相関関数) を求める 3D-SSSV 理論を新たに開発した。またこの方程式に対する解析解を得る事に成功しており、任意の時刻において 3 次元空間における同相関関数を直接求めることを可能としている。水の拡散に関して、分子動力学シミュレーションにより得られた結果と比較することで、その有効性を実証している。さらに LIB の電解質溶液におけるエチレンカーボネート分子とリチウムイオンの協同的な運動を表す van Hove 関数を初めて報告している。
2. 3 次元 Smoluchowski 方程式に基づいて分子対の相対的な配置の変化を表す時間依存分布関数を、3D-RISM 理論と 2 次精度風上差分を用いた交互方向陰的解法を採用することで数値的に安定に解く方法を新たに提案している。これにより、分子対の会合・解離のダイナミクスを調べることを可能にしている。LIB 電解質におけるリチウムイオンの拡散過程を計算してイオンと溶媒分子の解離時定数を求め、既報の結果とよい一致を得ている。
3. Zwanzig-Mori の射影演算子法と 3D-RISM 理論に基づくことで、分子性液体に対する新規 3 次元 Smoluchowski 方程式の導出に成功している。この方法を用いて二原子分子液体におけるモデル反応系について調べ、反応分子分布と速度定数が、拡散極限近似が成り立つ長時間領域で分子動力学シミュレーションの結果をよく再現することを示している。
4. 上述の自ら開発した新規理論に加え、既存の量子化学、統計力学およびそれらの融合理論などの計算手法を駆使することで、LIB 電解質溶液中におけるイオンの拡散や溶媒和、化学反応を含む様々な過程について分子レベルで明らかにしている。強い静電相互作用や比較的長時間のダイナミクスなど、既存法では困難であった点を克服し、同系に対する多角的、総合的な理解を深化させている。

以上要するに、本論文を通じて確立した理論や計算手法は、今後、溶液内における拡散過程に展開することが期待され、分子論に基づく事象の理解を深める上で極めて有用であり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 30 年 2 月 16 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。